第28卷 第5期

腐蚀科学与防护技术

2016年9月

CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY

Vol.28 No.5

Sep. 2016

氢对 X80 钢焊接接头在近中性 pH 值溶液中腐蚀行为的影响

范裕文 吴明 陈旭 孟向楠 王彦亮

辽宁石油化工大学石油天然气工程学院 抚顺 113001

摘要:采用动电位极化和电化学阻抗技术研究了电化学充氢后 X80 钢母材和焊缝在近中性 pH值溶液中的电化学行为,并结合光学显微镜对试样充氢前后的形貌进行了观察,测量了母材和焊缝的放氢量。结果表明,电化学充氢并没有改变钢的组织结构;相同电化学充氢条件下,焊缝比母材吸收更多的氢。在近中性 pH值溶液中,未充氢时母材比焊缝有更好的耐蚀性能。充氢促进母材和焊缝在近中性 pH值溶液中的阳极溶解。随充氢时间增加,母材和焊缝的自腐蚀电位负移,腐蚀电流增大,腐蚀产物膜电阻和极化电阻减小,母材与焊缝电化学腐蚀行为均加剧。充氢后焊缝中位错缺陷浓度高,对氢起钉扎作用的,使焊缝的耐蚀性大于母材。

关键词:X80管线钢 焊缝 电化学充氢 腐蚀

中图分类号: TG172.4

文献标识码: A

文章编号:1002-6495(2016)05-0415-08

Effect of Charged-hydrogen on Corrosion Behavior of Welded Joint of X80 Pipeline Steel in a Near-neutral pH Solution

FAN Yuwen, WU Ming, CHEN Xu, MENG Xiangnan, WANG Yanliang

College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of hydrogen-charged base metal and welded joint of X80 pipeline steel in a near-neutral solution was studied by means of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The morphologies of the base metal and the welded joint of X80 pipeline steel were observed by optical microscopy and the content of released-hydrogen were measured, respectively. It was found that charged-hydrogen had little effect on the microstructure of X80 pipeline steel. The hydrogen content of the welded joint is higher than that of the base metal under the same hydrogen charging condition. The base metal demonstrated higher corrosion resistance than the welded joint when they were not hydrogen charged. However, the charged hydrogen facilitated the anodic dissolution of the base metal and the welded joint of X80 pipeline steel, and the corrosion were accelerated in the near-neutral solution with the increase of charging time. Due to pinning effect on the hydrogen induced by the higher concentration of dislocations defects, the welded joint showed better corrosion resistance than that of the base metal.

Key words: X80 pipeline steel, weld, electrochemical charging, corrosion

定稿日期: 2016-01-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51201009) 和辽宁省自然科学基金项目 (2013020078) 资助

作者简介:范裕文,男,1988年生,硕士生

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.360

1 前言

管线钢在接触H₂S和CO₂等酸性介质或酸性环境时,会在表面生成氢原子,进而渗透到基体内部,形成氢压气泡,引起氢致开裂¹¹。氢致开裂作为一种危害相当大的环境致裂现象,众多学者已就其进行了大量研究。有研究¹²⁻⁵¹表明,显微组织及化学成



份等材料因素对管线钢氢脆具有影响,钢中夹杂物、 M/A 岛以及不均匀偏析物会促进氢致开裂的发生, 而铁素体-珠光体有良好的抗氢致开裂性能。氢致 开裂更易在沿着与管道轧制方向一致或接近的方向 发生[6-9]。Slifka等[10]和Nanninga等[11]研究了在高压 氡环境下,管线钢的力学性能的变化,认为高压氡会 促进氢致开裂。Amaro等[12,13]、Traidia等[14]根据管线 钢的氢致裂纹扩展模型,认为氢致疲劳断裂受氢浓 度与外加应力影响。文献[15-17]研究了电化学充氢对 管线钢母材应力腐蚀开裂的影响,结果表明较高电 流密度下,随钢的等级增加,其发生氡致开裂敏感性 也增加。到目前为止,关于氢对管线钢力学性能影 响已经进行了大量研究,但关于H对X80管线钢电 化学行为的影响鲜有报道。剥离涂层下的近中性 pH值溶液是管线钢发生应力腐蚀开裂 (SCC) 的主 要环境之一,现有研究表明氢参与了近中性pH值环 境中应力腐蚀开裂[18-21]。本文通过电化学充氢方 法,研究不同电化学充氢对 X80 管线钢母材及焊缝 在近中性溶液中腐蚀行为的影响。

2 实验方法

实验采用国产 X80 管线钢, 其焊接接头取自埋弧焊焊接接头, 其化学成分见表1。分别从母材与焊缝处切割10 mm×10 mm×2 mm 试样, 用环氧树脂将试样封好。背面点焊铜导线, 留出工作面积1 cm², 把试样用砂纸从150号依次打磨到2000号并用粒度为2.5 的金刚石抛光膏抛光, 用去离子水冲洗, 丙酮除油后, 烘干, 并用520速干胶对试样周围环氧树脂进行密封, 并保证电化学试样工作面积为1 cm², 以防电化学充氢时环氧树脂中气孔中气体造成误差。用4%的硝酸酒精将试样侵蚀后, 用Leica Q550MW光学显微镜观察母材和焊缝金相组织。

电化学实验溶液用近中性 pH 溶液 (NS4 溶液) 化学成分 (g/L) 为: NaHCO $_3$ 0.483, CaCl $_2$ ·H $_2$ O 0.181, MgSO $_4$ ·7H $_2$ O 0.131, KCl 0.122, 溶液用纯分析试剂与去离子水配制。在实验前,溶液中通5%CO $_2$ +95% N $_2$ 1 h除氧,溶液 pH 值为5.8, 在实验过程中, 保持通入混合气体不间断。

电化学充氢实验在PS-305D型直流稳压电源

上进行,铂片作为阳极,试样作为阴极,电解液为 $0.5 \text{ mol/L H}_2SO_4+0.25 \text{ g/L As}_2O_3$,电化学充氢电流密度为 50 mA/cm^2 ,充氢时间分别为 0.5, 1 和 3 h,所有实验均在室温下进行。充氢后,立即采用扩散氢气体收集瓶进行液体石蜡置换法测放氢量 V,整个过程不超过 2 min,试样在液体石蜡静置 72 h,用出测放氢量 V。对充氢后的试样轻微抛光后,观察试样的形貌。

电化学测试在 Zahner Im6 电化学工作站上进行。采用三电极体系, X80 钢母材和焊缝试样为工作电极, 铂片为对辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。电化学阻抗 (EIS) 扫描频率为 10⁵~10⁻² Hz, 激励信号电位幅值为 10 mV。电化学阻抗数据采用 Zsimpwin 阻抗分析软件进行拟合。动电位极化曲线扫描范围为-1.2~0.8 V, 扫描速率为 0.667 mV/s, 以上所有实验均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 显微组织

X80钢母材及焊缝显微组织如图1所示。从图1中可以看出X80钢母材主要为针状铁素体(AF)、少量多边形铁素体(PF)、少量M/A岛(MA)和粒状贝氏体组织(DP)。焊缝区组织为枝晶状,边界呈一定锯齿形,主要为针状铁素体(AF)、珠光体(P)、贝氏体组织(B)。

3.2 放氢量及充氢后形貌

将母材和焊缝试样在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4+0.25 \text{ g/L}$ $As_2\text{O}_3$ 溶液中以电流密度 $I=50 \text{ mA/cm}^2$ 分别充氢 0.5,1 和 3 h 后,在石蜡中测出放氢量后,测量出放氢量体积 V后,根据方程 (1) 计算出扩散氢浓度 C_{H} (mL/100 g) 与充氢时间的关系,如图 3 所示。

$$C_H = \frac{V}{m} \times 100 \tag{1}$$

(mass fraction / %)

其中, C_H 为扩散氢浓度,V为放氢体积,m为试样质量。

由图2可以看出,随充氢时间增加,X80钢母材及其焊缝放氢量增加,表明随着充氢时间增加,进入钢中的氢增多。此外,相同充氢电流和充氢时间时,焊缝放氢量比母材大,其捕获氢的能力比含有均匀相的母材捕获氢的能力更强^[22],但随着充氢时间延

表1 X80 管线钢母材及焊缝化学成分

Table 1 Chemicals compositions of base metal and weld in X80 steel

| Sample | Si | Mn | Cu | Ti | Cr | P | Mo | С | Ni | Al | S | Fe |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Base metal | 0.190 | 1.830 | 0.300 | 0.010 | 0.040 | 0.011 | 0.090 | 0.044 | 0.230 | 0.026 | 0.002 | Bal. |
| Weld | 0.210 | 1.570 | 0.035 | 0.017 | 0.056 | 0.013 | 0.030 | 0.120 | 0.060 | 0.033 | 0.003 | Bal. |

417

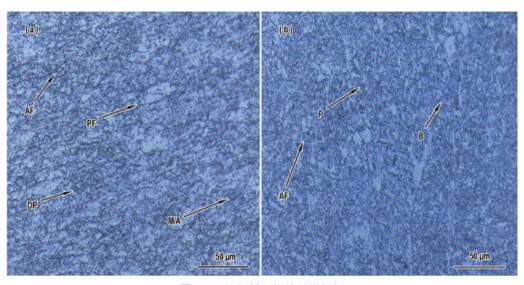


图1 X80 钢母材及焊缝显微组织

Fig.1 Microstructures of X80 pipeline steel: (a) base metal, (b) weld

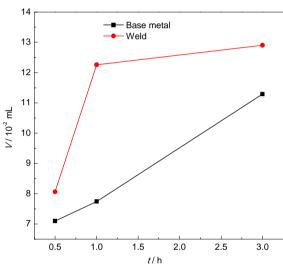


图2放氢量与充氢时间关系曲线

Fig.2 Content of released-hydrogen from X80 pipeline steel speciments after charging hydrogen

长,焊缝的放氢量变化不大,并逐渐稳定;而母材的 放氢量随充氢时间延长而增加,这是因焊缝和母材 的组织结构不同造成的,焊缝在焊接过程中生成微 小空腔、夹杂物、位错及偏析物等非均匀相对扩散氢 有很好的钉扎作用,阻碍H在基体中的扩散,而母材 显微组织较为均匀,其对氢的钉扎作用较焊缝小,所 以随充氢时间延长,其放氢量会增加。

图3分别为母材、焊缝充氢后,经轻微抛光后试 样的显微组织形貌。由图可知, 当用 50 mA/cm²电 流密度进行电化学充氢时,不论是母材还是焊缝均 出现不同程度的氢鼓泡,随着充氢时间增加,在试件 表面形成氢鼓泡数量增多。但焊缝的氢鼓泡体积明 显大于母材,这表明焊缝混乱组织结构对氢扩散起 到钉扎作用,H在焊缝中不易扩散,更易聚集,产生 氢内压[23], 当其氢压达到破裂的门槛应力时就导致 氢鼓泡破裂,形成从显微镜上观察到的黑色孔洞。 充氢除形成氢鼓泡外,并未明显地改变母材和焊缝 的金相组织。

3.3 极化曲线

图4是充氢 X80 钢母材与焊缝在近中性溶液中 的极化曲线的影响。可以看出,母材和焊缝在近中 性pH值溶液中只有活性溶解反应,没有发生钝化反 应。

对极化曲线采用 Tafel 外推法, 从曲线可以得出 腐蚀电位 (Ecor)、腐蚀电流密度 (Icor) 以及阳极/阴极 Tafel常数 ba、bc。并根据获得的相关参数,依据 Stern-Geary 公式^[24]:

$$R_{p} = \frac{b_{a}b_{c}}{2.303I_{\text{corr}}(b_{a} + b_{c})}$$
 (2)

可以求出极化电阻。

采用充氢影响因子i表示氢对母材和焊缝自腐 蚀电流的影响大小, ia和 iw分别表示母材和焊缝充氢 影响因子,计算公式如下[25]:

$$i_{\rm b} = \frac{I_{\rm t} - I_0}{I_{\rm c}} \tag{3}$$

$$i_{b} = \frac{I_{t} - I_{0}}{I_{0}}$$

$$i_{w} = \frac{I_{t} - I_{0}}{I_{0}}$$
(3)

其中, I和 I:分别表示母材和焊缝在不同充氢时间下 的自腐蚀电流。La和La分别表示母材和焊缝未充氢 时的电腐蚀电流。X80管线钢母材和焊缝的电化学 参数分别见表2。

由图4和表2数据可以得出,氢对X80钢母材及 焊缝的电化学极化规律的影响基本相同。母材和焊 缝均随充氢时间增加,自腐蚀电位有负移趋势,腐蚀

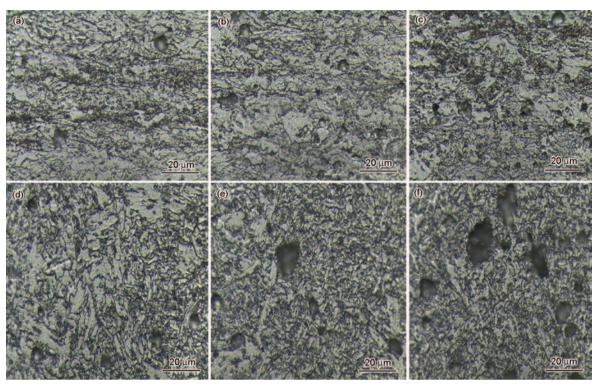


图 3 X 80 管线钢母材和焊缝充氢后形貌

Fig.3 Microstructures of base metal and weld in X80 pipeline steel after charging hydrogen: (a) base metal 0.5 h, (b) base metal 1 h, (c) base metal 3 h, (d) weld 0.5 h, (e) weld 1 h, (f) weld 3 h

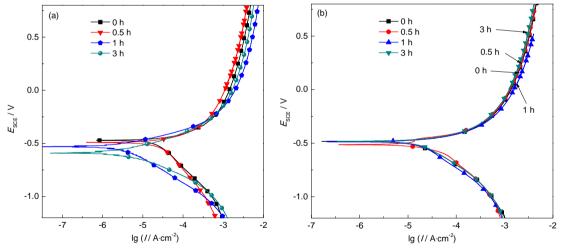


图4 X80 管线钢电化学充氢后在近中性溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of X80 pipeline steel measured in near-neutral pH solution after charging hydrogen: (a) Base metal, (b) Weld

电流增大,充氢影响因子增大,表明氢在一定程度上促进了基体阳极溶解,降低钢的抗腐蚀性能。母材自腐蚀电位从未充氢时的-0.4895 V 负移到-0.5812 V,而充氢 0.5 h 后,腐蚀电流从未充氢时的 11.02 μ A 增大到 13.804 μ A,再从充氢 1 h 时的 4.4157 μ A 增大到充氢 3 h 的 7.2778 μ A。对于焊缝,随充氢时间增加,其腐蚀电位从未充氢时的-0.474 V 负移到充氢 3 h 后的-0.5019 V,腐蚀电流从 18.1 μ A 增大到 25 μ A。 X80 钢母材和焊缝在充氢后的电化学行为

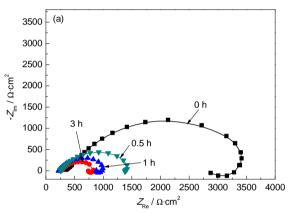
变化是由于渗入钢基体的氢含量增多,并在钢中夹杂物、偏析物周围聚集形成内压、吸附,使钢基体中形成微空隙,降低基体中原子结合力,促进了局部塑性变形,H激活位错,使钢中微小位错重叠融合,进而促进位错发射、运动,增加基体的晶体缺陷,产生了"氢软化"效果^[26],使钢在腐蚀介质中更易发生阳极溶解,受到腐蚀。而且母材经充氢 0.5 h 后,H 促使阳极溶解,其腐蚀产物较少,对基体的保护作用相当有限,但充氢 1 h 后,H 对试件表面的"氢软

419

表2 充氢后 X80 钢母材及焊缝极化曲线拟合结果

Table 2 Electrochemical parameters of base metal and weld of X80 steel after charging hydrogen

| | Time / h | $b_{\rm a}$ / V • dec ⁻¹ $b_{\rm c}$ | / V • dec ⁻¹ | $E_{ m corr}$ / V | $I_{ m corr}$ / μA | $R_{	extsf{p}}$ / Ω | i/% |
|------------|----------|---|-------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------|
| Base metal | 0 | 0.208 | 0.330 | -0.4895 | 11.02 | 5.027×10 ³ | |
| | 0.5 | 0.165 | 0.232 | -0.5191 | 13.804 | 3.033×10^{3} | 25.3 |
| | 1 | 0.144 | 0.215 | -0.5406 | 4.4157 | 8.481×10^{3} | -59.9 |
| | 3 | 0.116 | 0.204 | -0.5812 | 7.2778 | 4.412×10^{3} | -34.0 |
| Weld | 0 | 0.132 | 0.389 | -0.4740 | 18.1 | 2.364×10^{3} | |
| | 0.5 | 0.139 | 0.346 | -0.5037 | 20.3 | 2.121×10^{3} | 12.15 |
| | 1 | 0.136 | 0.292 | -0.4978 | 22.6 | 1.782×10^{3} | 24.86 |
| | 3 | 0.131 | 0.288 | -0.5019 | 25.0 | 1.563×10 ³ | 38.12 |



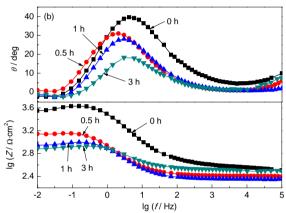


图 5 不同充氢时间后 X80 管线钢母材在近中性溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.5 EIS of base metal in NS4 solution after various times of hydrogen-charged: (a) Nyquist, (b) Bode

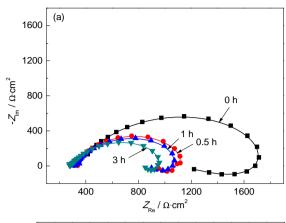
化"效果增强,在腐蚀介质中腐蚀产物膜增多,对基体有一定保护作用,使腐蚀电流减小,随着充氢时间延长,渗入试件中氢增多,H的"软化"作用与腐蚀产物的保护作用相斥抵销,最后表现出氢促进金属的溶解。

从表2中可以看出,在未充氢时,焊缝的自腐蚀 电位比母材的更负,其在近中性溶液中容易受到腐 蚀,其抗腐蚀性能较差;但经相同条件下充氢后,母 材的自腐蚀电位比焊缝的自腐蚀电位更负,焊缝的 腐蚀电流随充氢时间延长变化较小,所以焊缝电化 学行为受充氢的影响比母材受到的影响小,充氢对 其影响有限。这是由于焊缝焊接过程中有夹杂物、 气孔、位错等缺陷形成,部分共析铁素体在焊缝晶界 处形成,金相组织的多样性对氢扩散起钉扎作用,促 使H在焊缝中扩散受阻,并在缺陷处聚集;而母材由 于组织均匀, 充氡后氡原子进入基体后, 氡在钢中扩 散使晶界处晶格畸变能加大,活性增加,电极电位降 低四,在与腐蚀介质反应时,畸变能引起的应力释放 使金属易于受到腐蚀。"氢软化"作用使经相同条件 电化学充氢的母材比焊缝在近中性溶液中更易受到 腐蚀。

3.4 电化学阻抗

图5和6为充氢后X80钢母材及焊缝在近中性溶液中的Nyqusit图和Bode图。从图可知,母材和焊缝的交流阻抗谱中有两个时间常数,分别为高频区的容抗弧和低频区的感抗弧,高频部分的容抗弧表示电化学反应过程,表明电荷传递步骤最有可能是控制因素,容抗弧半径的大小代表电化学反应电阻的大小,容抗弧越小,电化学阻力越小,钢越易受到腐蚀,低频部分的的感抗弧代表电极反应过程的界面性质,其半径的大小与腐蚀产物膜厚度、离子吸附、电极表面等因素相关。

从 Bode 图中可以发现,不论母材和焊缝,在 Bond 图的高频区,随频率 lg|Z|值变化很小,而相位 角值减小接近零;中间频率区域,其阻抗主要是由溶 液与金属基体及表面产物膜双电层引起的电阻控 制;低频区域的 lg|Z|随频率增加而增加。随充氢时 间的延长,母材和焊缝的阻抗谱 lg|Z|均而下降,说明 阻抗减小,腐蚀产物膜电阻变小,其抗腐蚀性能变 弱;而且母材和焊缝的相位角曲线均随充氢时间延 长向右移动,说明充氢使产物膜电容和双电层电容 变小,膜层变薄,不能减缓电化学反应发生,即充氢



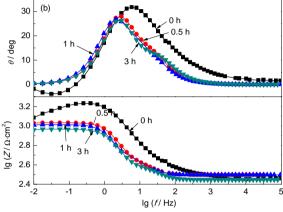


图 6 不同充氢时间后 X80 管线钢焊缝在近中性溶液中 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.6 EIS of weld in NS4 solution after various times of hydrogen-charged: (a) Nyquist, (b) Bode

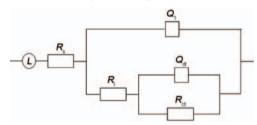


图7电化学阻抗拟合时的等效电路

Fig.7 Electrochemical equivalent circuit for the LEIS data fitting

促进腐蚀的发生。

X80钢母材和焊缝电化学阻抗拟合的等效电路 采用 LR(Q(R(QR))),如图 7,其中 R。是溶液电阻,Q。是腐蚀产物的常相位角元件,R。是腐蚀产物膜电阻,Q。是双电层常相位角元件,R。是电荷转移电阻,L为吸附引起的电感。

等效电路的总电阻可以表示为:

$$Z = L + R_{s} + \frac{1}{Z_{Ql} + \frac{1}{R_{l} + \frac{1}{Z_{Qdl} + \frac{1}{R_{.}}}}}$$
 (5)

腐蚀产物的常相位角元件Q及双电层引起的常

相位角元件 Q 山与相应阻抗 Z之间存在如下关系[28]:

$$Z_{01}^{-1} = Q_1(j\omega)^n \tag{6}$$

$$Z_{\rm Qdl}^{-1} = Q_{\rm dl}(j\omega)^n \tag{7}$$

其中, $j\omega$ 为虚部角频率,n为弥散指数,n值介于0.5 和1之间,当n=1时,即为电容。母材和焊缝在近中性溶液中的等效电路的拟合参数见表3。

通常用 R₀=R₁+R₀来表示电化学阻抗中极化电阻 的大小[29]。从表3可以看出,母材和焊缝充氢后,腐 蚀产物膜电阻和电荷转移电阻均随充氢时间延长而 逐渐减小,即极化电阻 R。随充氢时间延长而减小。 这是由于氢原子进入基体表面晶粒中,填充在金属 基体的空腔、位错、滑移面等,使基体局部发生塑性 变化,导致在溶液中腐蚀时阻抗减小,母材电荷转移 电阻从3208 Ω减少到532.9 Ω,焊缝的电荷转移电阻 从 1092Ω 减小到 733.7Ω ;钢表面在腐蚀溶液中形成 疏松产物膜,腐蚀产物膜电阻 R.随充氢时间延长, 母材从未充氢时的374.2 Ω减小到充氢3h后的 214.1 Ω , 焊缝从 357.9 Ω 减小为 279.1 Ω , 不断生成 的疏松腐蚀产物膜在腐蚀过程中对基体的保护作用 相当有限。电感的出现表明金属表面吸附溶液中侵 蚀性离子,使X80钢在近中性溶液中易形成点蚀。 与极化曲线一样, 充氢3h后, 焊缝的极化电阻比母 材的极化电阻大,焊缝表现出更好的抗腐蚀性能。

3.5 H对 X80 钢母材和焊缝的电化学行为影响机理

在通有 CO₂的近中性溶液中, X80 钢母材和焊缝的阳极和阴极分别发生如下反应^[30]:

阴极反应:

$$2H_2O + 2e \rightarrow 2H(ads) + 2OH^-$$
 (8)

阳极反应:

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e \tag{9}$$

此外,溶液中还会发生如下反应:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \tag{10}$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 (11)

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \tag{12}$$

$$Fe^{+2} + CO_3^{2-} \longrightarrow FeCO_3 \tag{13}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2}$$
 (14)

X80 母材和焊缝在近中性pH溶液中发生腐蚀时,金属表面与腐蚀介质接触,整个钢表面都处于活化状态,易发生阳极溶解。在近中性溶液中,阴极反应以析氢为主,介质电导率低,离子传质速度慢,而且随着腐蚀产物膜增加,阳极反应阻力不断增大,但经电化学充氢后,氢进入母材和焊缝基体,破坏基体晶粒之间的结合力,激活位错运动,自腐蚀电位负移,而且从极化曲线中可以看出腐蚀速率加快,氢促



421



Table 3 Fitted electrochemical impedancee parameters based on the EIS plots of X80 steel

| Sample | Time h | $L \times 10^{-12}$ Ω | $R_{\rm s}$ Ω • cm ² | $Q_i \times 10^{-6}$ F • cm ² | n_1 | R_1 Ω • cm ² | $Q_{\rm dl} \times 10^{-5}$ F • cm ² | n_2 | $R_{ m ct}$ Ω |
|------------|-----------|------------------------------|--|--|-------|----------------------------------|---|-------|----------------------|
| Base metal | 0 | 2.23 | 221.5 | 1.724 | 0.90 | 374.2 | 21.74 | 0.77 | 3208.0 |
| | 0.5 | 3.12 | 208.7 | 2.099 | 0.65 | 269.0 | 7.043 | 0.75 | 1214.6 |
| | 1 | 1.25 | 230.4 | 4.849 | 0.68 | 261.0 | 25.44 | 0.75 | 561.4 |
| | 3 h | 5.75 | 226.6 | 10.03 | 0.86 | 214.1 | 12.59 | 0.95 | 532.9 |
| Weld | 0 | 1.96 | 301.9 | 2.314 | 0.86 | 357.9 | 4.031 | 0.94 | 1092.0 |
| | 0.5 | 1.61 | 298.0 | 1.846 | 1.00 | 320.0 | 15.91 | 0.92 | 787.8 |
| | 1 | 9.89 | 303.0 | 9.927 | 0.93 | 321.1 | 20.62 | 0.92 | 747.4 |
| | 3 | 49.62 | 310.0 | 8.709 | 1.00 | 279.1 | 27.05 | 0.92 | 733.7 |

进了母材和焊缝的阳极溶解,而且,随充氢时间延长,氢对母材和焊缝的阳极溶解效果更加明显。此外,反应后生成的腐蚀产物FeCO₃和Fe(OH)₂多孔疏松^[31,32],不能对基体形成保护作用,而且还会吸附侵蚀性离子,并在表面的腐蚀孔洞处形成腐蚀微电池,更促进基体表面的局部腐蚀。但由于焊缝基体中夹杂物及组织的不均匀性,焊缝经充氢后氢在基体中不均匀聚集,形成的氢鼓泡破裂坑比母材的更大。

4 结论

- (1) 随充氢时间的增加,X80 管线钢母材和焊缝 吸收氢量增加,造成的氢损伤越严重。相同充氢条件下,焊缝吸收氢量大于母材。
- (2) 电化学充氢会促进母材和焊缝的阳极溶解,加速母材和焊缝在近中性pH值溶液中的腐蚀行为。且随充氢时间增加,母材与焊缝腐蚀行为均加剧。
- (3) 未充氢时 X80 钢母材比焊缝有更好的抗腐蚀性能,然而由于焊缝处位错等缺陷增加,对氢起钉扎作用,使相同充氢条件下,焊缝的耐蚀性大于母材。

参考文献

- [1] Huang F, Li X G, Liu J, et al. Hydrogen-induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of different microstructure X80 pipeline steel [J]. J. Mater. Sci., 2011, 46: 715
- [2] 周琦, 季根顺, 张建斌等. 管线钢中的硫化夹杂物与氢致开裂 [J]. 材料工程, 2002, (9): 37
- [3] Chatzidouros E V, Papazoglou V J, Pantelis D I. Hydrogen effect on a low carbon ferritic-bainitic pipeline steel [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39(32): 18498
- [4] Elboujdaini M, Revie R W. Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC) [J]. J. Solid State Electrochem., 2009, 13: 1091
- [5] Moon J, Kim S J, Lee C. Role of Ca treatment in hydrogen induced cracking of hot rolled API pipeline steel in acid sour media [J].

Met. Mater. Int., 2013, 1(19): 45

- [6] Xue H B, Cheng Y F. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-included cracking [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 1201
- [7] Baik Y, Choi Y. The effects of crystallographic texture and hydrogen on sulfide stress corrosion cracking behavior of a steel using slow strain rate test method [J]. Phys. Met. Metall., 2014, 13: 1318
- [8] Mothadi M A, Szpunar J A, et al. The mechanism of failure by hydrogen induced cracking in an acidic environment for API 5L X70 pipeline steel [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40: 1096
- [9] Hardie D, Charles E A, Lopez A H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 4378
- [10] Slifka A J, Elizabeth S D, Nicholas E N, et al. Fatigue crack growth of two pipeline steels in a pressurized hydrogen environment [J]. Corros. Sci., 2014, 78: 313
- [11] Nanninga N E, Levy Y S, Drexler E S, et al. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments [J]. Corros. Sci., 2012, 59: 1
- [12] Robert L A, Drexler E S, Slifka A J. Fatigue crack growth modeling of pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen [J]. Int. J. Fatigue, 2014, 62: 249
- [13] Robert L A, Neha R, Kip O F, et al. Modeling the fatigue crack growth of X100 pipeline steel in gaseous hydrogen [J]. Int. J. Fatigue, 2014, 59: 262
- [14] Traidia A, Alfano M, Lubineau G, et al. An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2012, 37(21): 16214
- [15] 梅华生, 王长朋, 张帷等. 电化学充氢对 X80 管线钢在鹰潭土壤 模拟溶液中应力腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33: 388
- [16] 张颖瑞, 董超芳, 李晓刚等. 电化学充氢条件下 X70 管线钢及其焊缝的氢致开裂行为 [J]. 金属学报, 2006, 42(5): 521
- [17] Dong C F, Liu Z Y, Li X G, et al. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2009, 34: 9879
- [18] 王炳英, 霍立兴, 王东坡等. X80 管线钢在近中性 pH 溶液中的应力腐蚀开列 [J]. 天津大学学报, 2007, 40(6): 757



28 卷

- [19] 方丙炎, 王俭秋, 朱自勇等. 埋地管道在近中性 pH和高 pH环境中的应力腐蚀开裂 [J]. 金属学报, 2001, 37(5): 453
- [20] 杨东平, 胥聪敏, 罗金恒. 0.8 设计系数用 X80 管线钢在近中性 pH溶液中的应力腐蚀开裂行为 [J]. 材料工程, 2015, 43(1): 89
- [21] 方丙炎, 韩恩厚, 王俭秋等. 应变速率对管线钢近中性pH值环境 敏感开裂的影响 [J]. 金属学报, 2005, 41(11): 1174
- [22] Park G T, Sung U K, Jung H G, et al. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel [J]. Corros. Sci., 2008, 50(7): 1865
- [23] Chatzidouros E V, Papazoglou V J, Tsiourva T E, et al. Hydrogen effect on fracture toughness of pipeline steel welds, with in situ hydrogen charging [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2011, 36(19): 12626
- [24] Stern M, Geary A L. Electrochemical polarization: I.A theoretical analysis of the shape of polarization curves [J]. J. Electrochem Soc., 1957, 104: 56
- [25] Pradeep C B, Mohana K N. Adsorption and thermodynamic characteristics of plumeria rubra plant extracts on mild steel corrosion in industrial water medium [J]. Int. Research J. Pure Appl. Chem., 2013, 3(4): 330
- [26] Troiano A R. The role of hydrogen and other interstitials in the me-

- chanical behaviour of metals [J]. Trans. Am. Soc. Metall, 1960, 52: 54
- [27] Dabah E, Kannengiesser T, Eliezer D, et al. In situ analysis of hydrogen behaviour in stainless by high energy synchrotron radiation [J]. Mater. Sci. Eng., 2011, A528(3): 1608
- [28] Wang R, Luo S, Liu M, et al. Electrochemical corrosion performance of Cr and Al alloy steels using a J55 carbon steel as base alloy [J]. Corros. Sci., 2014, 85: 270
- [29] Sobral A V, Ristow W, Azambujia D S, et al. Potention dynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1019
- [30] Xue H B, Cheng Y F. Electrochemical corrosion behavior of X80 pipeline steel in a near-neutral pH solution [J]. Mater. Corros., 2010, 961: 756
- [31] 张亮, 李晓刚, 杜翠薇. X70 管线钢在含 CO₂库尔勒土壤模拟溶液中的腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2008, 44(12): 1439
- [32] Eslami A, Fang B, Kania R, et al. Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 3750

